

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

Generate Collection

Print

L2: Entry 1 of 2

File: JPAB

Dec 12, 1991

PUB-NO: JP403281642A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03281642 A

TITLE: PREPARATION OF RUBBER COMPOSITION AND RUBBER COMPOSITION PREPARED THEREBY

PUBN-DATE: December 12, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

HORIKAWA, HIROYOSHI

WATANABE, HIROSHI

AKITA, SHUICHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NIPPON ZEON CO LTD

APPL-NO: JP02083243

APPL-DATE: March 30, 1990

US-CL-CURRENT: 524/495

INT-CL (IPC): C08L 21/00; C08K 3/04; C08K 5/56

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve the dispersion of carbon black, processability, and vulcanizate properties by mixing a latex or soln. of a rubber polymer with a carbon black in the presence of a specific compd.

CONSTITUTION: 100 pts.wt. (solid content) latex or soln. of a rubber polymer is mixed with 10-200 pts.wt. carbon black in the presence of a compd. having a group of the formula and including from a low-molecular wt. org. compd. through an oligomer to a high-molecular wt. polymer with a wt.-average mol.wt. of the order of 105 in an amt. of 0.01-50 pts.wt. (based on 100 pts.wt. carbon black), and then dried.

COPYRIGHT: (C) 1991, JPO&Japio

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

[First Hit](#) [Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)**End of Result Set**☐ **Generate Collection** **Print**

L2: Entry 2 of 2

File: DWPI

Dec 12, 1991

DERWENT-ACC-NO: 1992-036264

DERWENT-WEEK: 199205

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Rubber compsn. for e.g. car tyre tread - obtd. by mixing latex or soln. of rubber and carbon black in presence of cpd. contg. carbo:iminium bond

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

NIPPON ZEON KK

JAPG

PRIORITY-DATA: 1990JP-0083243 (March 30, 1990)

Search Selected**Search ALL****Clear**

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> JP 03281642 A	December 12, 1991		000	

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 03281642A	March 30, 1990	1990JP-0083243	

INT-CL (IPC): C08K 3/04; C08K 5/56; C08L 21/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 03281642A

BASIC-ABSTRACT:

Prepn. comprises mixing latex of soln. of rubber polymer and carbon black in the presence of a cpd. having a bond of formula :C=N+: in a molecule.

The cpd. having the specific bond can be prepd. by reacting a cpd. having the bond -C(=X)N: (X = O or S), a cpd. such as N-substd. amino(thio)ketone and N-substd. amino(thio)aldehyde and at least one selected from organic Li cpd. such as ethyl Li, n-propyl Li and n-butyl Li and alkali metal base catalysts such as Na naphthalene and Na biphenyl.

USE/ADVANTAGE - The prepn. process is characterised by using a specified cpd. for wet carbon masterbatch. The cpd. improves dispersing carbon black and also improves properties of rubber compsn.. The compsn. can be used for tyre tread of cars and bicycles.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: RUBBER COMPOSITION CAR TYRE TREAD OBTAIN MIX LATEX SOLUTION RUBBER
CARBON BLACK PRESENCE COMPOUND CONTAIN CARBO IMINIUM BOND

DERWENT-CLASS: A12 A60 E19

CPI-CODES: A08-M; A08-R03; A11-A03; A12-T01; E10-A20; E31-N04D; N01-A01; N05-B;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

C106 C810 M411 M782 M903 M904 M910 Q020 Q130

Specific Compounds

05085M

Chemical Indexing M3 *02*

Fragmentation Code

F011 F012 F013 F015 F410 F422 F432 F450 F522 G010

G020 G021 G100 G221 H181 H201 K0 L355 L7 L721

L722 M210 M211 M212 M213 M214 M231 M233 M240 M273

M281 M282 M283 M311 M320 M321 M342 M373 M391 M413

M510 M521 M530 M531 M540 M782 M903 M904 Q020 Q130

Ring Index

00355

Markush Compounds

199205-C3301-M 199205-C3302-M 199205-C3303-M

Chemical Indexing M3 *03*

Fragmentation Code

A111 A910 C710 G000 G001 G011 G012 G013 G100 G221

M411 M730 M903 Q421

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1669U; 5085U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0009 0034 0036 0040 0043 0046 0049 0052 0206 0228 0229 2041 2065 2199
2207 2217 2307 2335 2504 2506 2826 3239 3252 3300

Multipunch Codes: 014 03& 03- 032 06- 09& 09- 10& 10- 15& 17& 250 263 273 292 303
307 308 310 360 392 397 398 41& 436 52& 54& 546 57& 597 600 672 681 689 724 726 003
003 004 004 004 004 005 020 022 022 204 206 219 220 221 230 233 250 250 282 323 325
330

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1992-015944

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-281642

⑬ Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)12月12日

G 08 L 21/00
C 08 K 3/04
C 08 K 5/56KCT
KDV7167-4J
7167-4J

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全8頁)

⑯ 発明の名称 ゴム組成物の製造方法及びゴム組成物

⑰ 特 願 平2-83243

⑱ 出 願 平2(1990)3月30日

⑲ 発 明 者 堀 川 弘 善 神奈川県横浜市磯子区磯子2-15-33

⑲ 発 明 者 渡 辺 浩 志 神奈川県横浜市泉区和泉町669-8

⑲ 発 明 者 秋 田 修 一 神奈川県横浜市戸塚区品慶町553-1 パークヒルズN-204

⑳ 出 願 人 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

明 細 書

1. 発明の名称

ゴム組成物の製造方法及びゴム組成物

2. 特許請求の範囲

(1) ゴム状重合体のラテックスまたは溶液とカーボンブラックとを分子中に $\text{C}=\text{N}^{\oplus}$ で示される結合を有する化合物の存在下に混合することを特徴とするゴム組成物の製造方法。

(2) (イ) ゴム状重合体のラテックスまたは溶液と(ロ) カーボンブラックと前記化合物との混合物の分散液とを混合する請求項第(1)記載のゴム組成物の製造方法。

(3) 請求項第(1)記載の方法で得られるゴム組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は加工性ならびに加硫物性が改善されたゴム組成物の製造方法に関するものである。

(従来の技術)

カーボンブラックが配合された各種ゴム製品に

対する要求性能は年々高水準化の方向にある。カーボンブラック配合ゴム加硫物の引張り強さ、反発弾性、耐摩耗性等の特性はカーボンブラックの分散の良否に著しく影響されることは良く知られている。

通常、カーボンブラックとゴムとはベンバリーやロールミル等の混合機を用いて混合されるドライミックス法が一般的であるが、ラテックス状あるいは溶液状のゴムとカーボンブラックとを混合する、いわゆるウェットカーボンマスターバッチ法(以下ではWCMB法と称することがある)も用いられている。カーボンの分散性はWCMB法がドライミックス法より良好であると称されているが、大差のないものである。

(発明が解決しようとする課題)

本発明等々はさらにカーボンブラックの分散性が改善されたゴム組成物の製造方法を開発すべく鋭意検討した結果、WCMB法において特定の化合物を使用することにより従来のWCMB法よりもカーボンブラックの分散性が改善されると共に

特開平3-281642(2)

驚くべきことにはゴム組成物の加工性も改善されることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

(課題を解決するための手段)

かかる本発明によれば、ゴム状重合体のラテックスまたは溶液とカーボンブラックを混合するに際し、分子中に $\text{>C}=\text{N}^{\oplus}$ で示される結合を有する化合物の存在下に混合することを特徴とするゴム組成物の製造方法が提供される。

本発明で使用するゴム状重合体はラテックス化または溶液化可能なゴム状重合体であれば特に制限されないが、通常の乳化重合あるいは溶液重合の手法で得られるゴム状重合体を使用するのが望ましい。このような重合体としては、ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチルブタジエン、1,3-ペンタジエン、クロロプレン等の共役ジエンの1種以上の重合体及び共重合体、1種以上の共役ジエンおよびこれと共重合可能なスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル化合物、アクリロニトリル、メタクリロニ

トリル等の不飽和ニトリル化合物、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、マレイン酸モノあるいはジメチルエステルメトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート等の不飽和カルボン酸のエステル等の1種以上との共重合体(例えばポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、スチレン-イソプレン共重合ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル-イソプレン共重合ゴム等)、各種アクリルゴム、天然ゴム等が挙げられる。

本発明で使用するカーボンブラック(以下ではCBと称することがある)は特に制限されず、従来補強用に使用されている各種のカーボンブラック(FEF, GPP, MAF, HAF, IISAF, ISAF, SAF, SAFより小粒径のCB等)が使用できる。

本発明で使用する分子中に $\text{>C}=\text{N}^{\oplus}$ で示され

る結合を有する化合物は以下に示す方法で得られる低分子有機化合物から重合体(オリゴマーから重量平均分子量が 10^5 オーダーの高分子量までの)までが含まれる。該結合を有する低分子有機化合物はエチルリチウム、 n -プロピルリチウム、 n -ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、 i -オクチルリチウム、 n -デシルリチウム、フェニルリチウム、2-ナフチルリチウム、2-ブチル-フェニルリチウム、シクロヘキシルリチウム、4-シクロペンチルリチウム、1,4-ジリチオ-ブテン-2等の有機リチウム化合物、ナトリウムナフタレン、ナトリウムビフェニル等のアルカリ金属基材触媒の少なくとも1種と分子中に $\text{--C}=\text{N}^{\oplus}$ で示される結合(Xは酸素または硫黄原子)を有する化合物(変性剤I)、N-置換アミノ(チオ)ケトン、N-置換アミノ(チオ)アルデヒド等の化合物(変性剤II)(以下では変性剤と称することがある)を反応させることによって得られる。また該結合を有する重合体(オリゴ

マーから高分子重合体までが含まれる)はアルカリ金属基材触媒及び/又はアルカリ土類金属基材触媒で重合可能な単量体、例えば前記の共役ジエン、芳香族ビニル化合物等を重合あるいは共重合して得られる前記の金属が分子鎖の末端に結合したリビング(共)重合体または炭素-炭素二重結合を有する不飽和重合体に前記の金属を付加させたものと前記の変性剤とを反応させることによって得られる(詳細は特開昭58-162604号公報、特開昭60-127913号公報参照)。

変性剤Iとしては、N-メチル- β -プロピオラクトム、N- i -ブチル- β -プロピオラクトム、N-メトキシフェニル- β -プロピオラクトム、N-ナフチル- β -プロピオラクトム、N-メチル-2-ピロリドン、N-フェニル-ピロリドン、N-メトキシフェニル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ベンジル-2-ピロリドン、N-ナフチル-2-ピロリドン、N-メチル-5-メチル-2-ピロリドン、N- i -ブチル-5-メチル-2-ピロリドン、N-

特開平3-281642(3)

フェニル-5-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-3, 3'-ジメチル-2-ピロリドン、N-ヒープチル-3, 3'-ジメチル-2-ピロリドン、N-フェニル-3, 3'-ジメチル-2-ピロリドン、N-メチル-2-ビペリドン、N-ヒープチル-2-ピロリドン、N-フェニル-2-ビペリドン、N-メトキシフェニル-2-ビペリドン、N-ビニル-2'-ビペリドン、N-ベンジル-2-ビペリドン、N-ナフチル-2-ビペリドン、N-メチル-3, 3'-ジメチル-2-ビペリドン、N-フェニル-3, 3'-ジメチル-2-ピロリドン、N-メチル-ε-カプロラクタム、N-フェニル-ε-カプロラクタム、N-メトキシフェニル-ε-カプロラクタム、N-ビニル-ε-カプロラクタム、N-ベンジル-ε-カプロラクタム、N-ナフチル-ε-カプロラクタム、N-メチル-ω-ラウリロラクタム、N-フェニル-ω-ラウリロラクタム、N-ヒープチル-ω-ラウリロラクタム、N-ビニル-ω-ラウリロラクタム、N-ベンジル-ω-ラウリロ

ラクタム等のN-置換ラクタム類及びこれらの対応のチオラクタム類；1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-3-エチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジメチルエチレン尿素、1-3ジフェニルエチレン尿素、1, 3-ジヒープチルエチレン尿素、1, 3-ジビニルエチレン尿素等のN-置換環状尿素類及び対応のN-置換環状チオ尿素類などが例示される。

炭性剤Ⅱとしては、4-ジメチルアミノベンゾフェノン、4-ジエチルアミノベンゾフェノン、4-ジヒープチルアミノベンゾフェノン、4-ジフェニルベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジヒープチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジフェニルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジヒープチルアミノ)ベンゾフェノン、4-ジメチルアミノアセトフェノン、4-ジエチルアミノアセトフェノン、

1, 3-ビス(ジフェニルアミノ)-2-プロパン、1, 7-ビス(メチルエチルアミノ)-4-ヘプタノン等のN-置換アミノケトン類及び対応のN-置換アミノチオケトン類が例示される。

前記の触媒は通常単量体又は不飽和重合体100g当たり0.1～1.0ミリモルの範囲であり、炭性剤は該触媒1モル当たり0.05～1.0モル、好ましくは0.2～2モルである。反応終了後、水、アルコール等のプロトン供与性化合物を反応系に添加し、反応生成物を回収することによって本発明で使用する分子中に >C=N<^{\oplus} で示される結合を有する化合物（以下では添加物質と称することがある）が得られる。

以下に、以上に説明した各成分を用いたウェットカーボンマスタッチ法(WCMB)について説明する。本発明のWCMB法は前記の特定の化合物の存在下に実施する点以外は従来のWCMB法を用いることができる。カーボンブラック(CB)はゴム状重合体のラテックスまたは溶液と混合されるが、カーボンブラックは粉末のまま該ラテ

ックス等と組合することもできるが、通常は水または有機溶媒に分散させた分散液として混合される。分散液中のCBの濃度は通常1～20重量%である。添加物質の使用法は特に限定されないが、予め水あるいは有機溶媒に溶解または懸濁させた液をCBの分散液に添加し、該ラテックス等と混合することが望ましい。添加物質を懸濁液として使用する場合には、必要に応じて界面活性剤等の分散助剤を使用することができる。CBの分散液を製造する場合も同様である。溶液又は懸濁液中の添加剤の濃度は通常0.001～5重量%である。CBの分散液、添加物質の懸濁液または懸濁液を作るために使用する有機溶媒としてはブタン、ペンタン、2-メチルブタン、1-メチルブタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、キレレン、スチレン、イソプレン等が挙げられ、これらは単独で、あるいは2種以上混合して使用される。これら以外の溶媒であっても構わない。ゴム状重合体を溶液として使用する場合には溶液重合により得

特開平3-281642(4)

られた該重合体のセメントを使用するのが好都合である。またゴム状重合体をラテックスとして使用する場合には乳化重合により得られる該重合体ラテックスを使用するのが好ましい。カーボンブラックの使用量はゴム（固形分）100重量部に対し10～200重量部、添加物質の使用量はカーボンブラック100重量部に対し0.01～50重量部、好ましくは0.1～30重量部である。これらの各成分の混合はアジテーターによる攪拌やホモジナイザー、ホモディスパー等の混合機により通常実施される。

混合に際しては、必要に応じ芳香族系、ナフテン系等のプロセス油や老化防止剤等を添加することができる。

均一な混合液とした後、通常の凝固方法によってゴム状重合体、添加物質とカーボンブラックの均一混合物を回収し、乾燥工程を経ることによって目的とするゴム組成物が得られる。

凝固方法としては NaCl 、 CaCl_2 等の無機塩及び/又は塩酸、硝酸等の酸、高分子凝集剤等の

凝固剤を添加する方法、スチームストリッピング法等が用いられる。

こうして得られたゴム組成物は従来の W C M B と同様ゴム成分にカーボンブラックが配合されているので、混練に要する時間、電力が少ない。また従来の W C M B では最終的にドライブレンド法と同程度のカーボンブラックの分散性しか得られないのに対し、本発明によるゴム組成物は C-N で示される基を持つ有機物がカーボンブラックの分散性を改善する為最終的にはドライブレンド法以上のカーボンブラックの分散性が得られ、その結果反発弾性等のゴム物性も改善される。更に本発明で得られるゴム組成物のゴム成分は溶媒重合と比較して製造コストが安価な乳化重合でえられるゴムも使用可能であるため安価である。

本発明のゴム組成物は使用に際してはゴム工業で常用される硫黄、亜鉛華、ステアリン酸、加硫促進剤（グアエジン系、チアゾール系、チウラム系、ジチオカルバミン系など）などからなる硫黄加硫系、あるいは有機加硫化合物系、プロセス油、可塑剤、

加工助剤、老化防止剤などの種々の配合剤を更に配合した配合ゴム組成物として使用される。

本発明のゴム組成物は反発弾性が向上した加硫物を与えるので、特に自動車タイヤ、二輪車タイヤなどのトレッド用及びカーカス用に通しているが、これらの用途に限定される物ではない。

（実施例）

以下に実施例を挙げて本発明を詳細に説明する。
実施例1～3

内容積24のステンレス製重合反応器を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換した後、1、3-ブタジエン120g、スチレン40g、シクロヘキサン840g、トリメチルエチレンジアミン0.5ミリモル、及びノブチルリチウム（n-ヘキサン溶液）を0.4ミリモルを添加し、内容物を攪拌しながら45℃で5時間重合を行った。重合反応終了後第1表に示す変性剤化合物を1.5ミリモル添加し、30分間付加反応を行わせた。その後メタノールを5ml添加して反応を停止した。次に重合体溶液に2、6-ジ-tert-ブチル-p-クレ

ゾールの10%メタノール溶液を15ml添加した。こうして得られた各々のゴム状重合体（重量平均分子量400,000）のシクロヘキサン溶液を乾燥物換算で20gを乳化重合のステレン-ブタジエン共重合体ゴム（SBR）ラテックス（結合スチレン量25%、ポリスチレン換算重量平均分子量400,000 ラテックス中の固形分25%）400gに添加し、界面活性剤（ラウリルベンゼンスルホン酸ソーダ）10gを添加しアジテータで20分間攪拌混合して安定した分散液を得た。これにHAPグレードのカーボンブラック60g、水1200g、及び前述の界面活性剤2gをアジテータで10分間攪拌混合した分散液を添加し、さらに30分間アジテータで攪拌混合した。ついでこの分散液をエバポレータを用い50℃、60mmHgの条件で20分間減圧乾燥し、分散液中の揮発成分（主としてシクロヘキサン）を蒸発させた。この後、硫酸を用いて分散液のpHを3にし、ゴム組成物を凝固した。更に凝固されたゴム組成物は60℃、10mmHgの条件で24時間真空乾燥した。かく

特開平3-281642(5)

してゴム組成物A～Cを得た。ゴム組成物に亜鉛華1号3g、ステアリン酸2g、硫黄1.75g、芳香プロセス油5g、及びN-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド1.1gを添加し、ロールを用いてゴム組成物を混練した。混練に要した時間は10分であった。ついで160℃で25分間プレス加硫して試験片を得、60℃の反発弾性、ウェットスキッド抵抗、及びビコ摩耗を測定した。

60℃の反発弾性は60℃の雰囲気中に放置した試験片をJIS K-6301に記載の試験機を用いて測定した。ウェットスキッド抵抗はボーグブルスキッドテスター（英国スタンレー社製）を用いて23℃でASTM D-903-74の端面（3M社製屋外用タイプB、黒のセーフティウォーク）で測定した。またビコ摩耗はASTM D-2228に規定されている方法を用いた。ウェットスキッド抵抗、及び耐摩耗性はビコ摩耗の測定結果に基づき実施例1を100とし、指数表示で表した。耐摩耗性は数値が小さい程劣る。結果を第1表に記した。

分間プレス加硫して試験片を得、60℃の反発弾性、ウェットスキッド抵抗、及びビコ摩耗を測定した。ゴム物性の測定結果を第1表に併記した。比較例3

内容積2ℓのステンレス製重合反応器を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換した後、1、3-ブタジエン120g、スチレン40g、シクロヘキサン840g、テトラメチルエチレンジアミン0.5ミリモル、及びローブチルリチウム（n-ヘキサン溶液）を0.4ミリモルを添加し、内容物を攪拌しながら45℃で5時間重合を行った。重合反応終了後4、4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノンを1.5ミリモル添加し、30分間付加反応を行わせた。その後メタノールを5ml添加して反応を停止した。次に重合体溶液に2、6-ジ-1-ブチル-p-クレゾールの10%メタノール溶液を15ml添加した。こうして得られたゴム状重合体を通常の手法で凝固、乾燥し、ポリマー1を得た（重量平均分子量400,000）。

実施例1で用いたSBRラテックスを通常の方

比較例1

実施例1で用いた乳化重合SBRラテックス480gにHAFグレードのカーボンブラック60g、水1200g、及び前述の界面活性剤（ラウリルベンゼンスルホン酸ソーダ）2gをアジテータで10分間攪拌混合した分散液を添加し、更にアジテータで30分間攪拌混合した以外は実施例1と同じ操作でゴム組成物を得た。この際ロールでの混練時間は10分間であった。ゴム物性の測定結果を第1表に併記した。

比較例2

実施例1で用いた乳化重合SBRラテックス480gを常用の方法で凝固、乾燥し、ゴム100gを得た。これに前述の界面活性剤2g、HAFグレードのカーボンブラック60g、亜鉛華1号3g、ステアリン酸2g、硫黄1.75g、芳香プロセス油5g、及びN-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド1.1gを添加し、ロールを用いてゴム組成物を混練した。混練に要した時間は10分であった。ついで150℃で25

法で凝固、乾燥しポリマー2を得た。

ポリマー120g、ポリマー2100g、HAFグレードのカーボンブラック60g、亜鉛華1号3g、ステアリン酸2g、硫黄1.75g、芳香プロセス油5g、及びN-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド1.1gを添加し、ロールを用いてゴム組成物を混練した。混練に要した時間は10分間である。こうして得られたゴム組成物を実施例1と同様の方法で加硫を行い、ゴム物性を測定した。その結果を第1表に併記する。

実施例4

内容積2ℓのステンレス製重合反応器を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換した後、1、3-ブタジエン120g、スチレン40g、シクロヘキサン840g、テトラメチルエチレンジアミン0.5ミリモル、及びローブチルリチウム（n-ヘキサン溶液）を0.4ミリモルを添加し、内容物を攪拌しながら45℃で5時間重合を行った。重合反応終了後4、4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾ

特開平3-281642(6)

フェノンを1.3ミリモル添加し、30分間付加反応を行わせた。その後メタノールを5ml添加して反応を停止した。次に重合体溶液に2,6-ジ-*n*-ブチル-*p*-クレゾールの10%メタノール溶液を15ml添加した。こうして得られたゴム状重合体(重量平均分子量400,000)を20g含有するように分取した有機溶液を水250gに添加し、前述の界面活性剤5gを添加し、アジテータで10分間攪拌混合し水中に、ゴム状重合体が溶解している有機溶液のミセルを形成した。ついでアスピレータにて50mmHg、60℃の条件にて有機溶液を蒸発し、水中にゴム状重合体が懸濁している混合液をえた(混合液1)。これにHAFグレードのカーボンブラック60g、シクロヘキサン600gを10分間攪拌混合した分散液を添加し、さらに30分間アジテータで攪拌混合した。ついで実施例1で用いた乳化重合SBRラタックス400gを添加し、アジテータで20分間混合した。以下実施例1と同様の方法で試験片を得、ゴム物性を測定した。この際、ロールによる

混練に要した時間は10分間であった。ゴム物性は第1表に併記する。

実施例5

2ℓのナス型フラスコ中で4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン120gをベンゼン500mlに溶解し置換した後、*n*-ブチルリチウム(*n*-ヘキサン溶液)を該ベンゾフェノンの1.3倍モル量添加した。氷水中で冷却しながら2時間攪拌を続けた。その後*n*-ブチルリチウムのモル数に対し大過剰のメタノールを添加し、加水分解を行った。生じた析出物を遠心除去した後、濾液を大量のエーテル及び水と混合した。充分蒸発させた後、静置して、上澄みのエーテル層を分離した。分離したエーテル層に Na_2SO_4 無水物の粉末を添加し、脱水させた後、沈殿物の $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を遠心した。濾液を常法に従って、エバポレータにより、エーテル及びベンゼンを蒸発させ、黄色の粉末をえた。該粉末に当初の4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンの1.3倍モル塩酸を添加し青色を示す物質1をえた。該物質

120gを水2000gに添加しアジテータを用いて混合した。この液体にHAFグレードのカーボンブラック60g、水1600gを10分間攪拌混合した分散液を添加し、さらに30分間アジテータで攪拌混合した。更に実施例1で用いた乳化重合SBRラタックス400gを添加し、アジテータで20分間混合した。以下実施例1と同様の方法で試験片を得、ゴム物性を測定した。この際、ロールによる混練に要した時間は10分間であった。ゴム物性を第1表に併記する。

実施例6

内容積2ℓのステンレス製重合反応器を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換した後、1,3-ブタジエン120g、スチレン40g、シクロヘキサン840g、テトラメチルエチレンジアミン0.5ミリモル、及び*n*-ブチルリチウム(*n*-ヘキサン溶液)を0.4ミリモルを添加し、内容物を攪拌しながら45℃で5時間重合を行った。重合反応終了後メタノールを5ml添加し、更に2,6-ジ-*n*-ブチル-*p*-クレゾールの10%メタノ

ール溶液を15ml添加した。こうして結合スチレン量25%、ポリスチレン換算重量平均分子量400,000のSBRのシクロヘキサン溶液を得た。次に実施例5で用いた物質120gを水2000gに溶解した水溶液を添加、混合し更にHAFグレードのカーボンブラック60g、水1600gを10分間攪拌混合した分散液を予め用意しておき前述のSBRのシクロヘキサン溶液625gに添加し、さらに30分間アジテータで攪拌混合した。以下実施例1と同様の方法で試験片を得、ゴム物性を測定した。この際、ロールによる混練に要した時間は10分間であった。ゴム物性を第1表に併記する。

実施例7

内容積2ℓのステンレス製重合反応器を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換した後、1,3-ブタジエン120g、スチレン40g、シクロヘキサン840g、テトラメチルエチレンジアミン0.5ミリモル、及び*n*-ブチルリチウム(*n*-ヘキサン溶液)を0.4ミリモルを添加し、内容物を攪拌

特開平3-281642 (7)

しながら45℃で5時間重合を行った（重量平均分子量 400,000）。重合反応終了後4, 4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノンを1.5ミリモル添加し、30分間付加反応を行わせた。その後メタノールを5ml添加して反応を停止した。次に重合体溶液に2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールの10%メタノール溶液を15ml添加した。こうして得られたゴム溶液125gに、実施例6で用いたSBRのシクロヘキサン溶液625gを添加、混合した。この溶液にHAFグレードのカーボンブラック60g、水1800gを10分間攪拌混合した分散液を添加し、さらに30分間アジターで攪拌混合した。以下実施例1と同様の方法で試験片を得、ゴム物性を測定した。この際、ロールによる混練に要した時間は10分間であった。ゴム物性を第1表に併記する。

実施例8

実施例4で用いた混合液I中のゴム成分が20gとなるように分取した液にHAFグレードのカーボンブラック60g、シクロヘキサン600g

2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールの10%メタノール溶液を15ml添加した。こうして得られた各々の重合体溶液をエバポレータを用い50℃、10mmHgの条件で20時間真空乾燥し、溶液中の揮発成分（主としてベンゼン）を蒸発させ、液状ゴムを得た。生成した重合体はいずれも重量平均分子量5000の液状で室温で流動性を有していた。この液状ゴム20gに実施例1で用いた乳化重合SBRラテックス250g、線状アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ10gを添加し、充分に攪拌した。この混合液にHAFグレードのカーボンブラック60g、水1600gを10分間攪拌混合した分散液を添加し、さらに30分間アジターで攪拌混合した。以下実施例1と同様の方法で試験片を得、ゴム物性を測定した。この際、ロールによる混練に要した時間は10分間であった。ゴム物性を第1表に併記する。

本実施例比較例のゴム組成物の混練時間はいずれも10分間であるが、ゴム物性に大きな差が生じている。これはゴム組成物中のカーボンブラッ

クを10分間攪拌混合した分散液を添加し、さらに30分間アジターで攪拌混合した。次いでこの混合液に実施例6で用いたSBRのシクロヘキサン溶液625gを添加混合し10分間攪拌混合した。以下実施例1と同様の方法で試験片を得、ゴム物性を測定した。この際、ロールによる混練に要した時間は10分間であった。ゴム物性は第1表に併記する。

実施例9

内容積2ℓのステンレス製重合反応器を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換した後に、1, 3-ブタジエン112.5g、スチレン37.5g、ベンゼン820g、テトラヒドロフラン0.75g、及びn-ブチルリチウム（n-ヘキサン溶液）を30ミリモルを添加し、内容物を攪拌しながら45℃で2時間重合を行った。重合反応終了後4, 4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノンを250ミリモル添加し、30分間付加反応を行わせた。その後メタノールを5ml添加して反応を停止した（重量平均分子量 6,000）。次に重合体溶液に

クの分散性に大きな差があるためと思われる。

特開平3-281642(8)

第 1 表

	変性剤	60℃ 反発弾性	70℃ 反発弾性	耐摩耗性
実施例 1	A	60	100	100
実施例 2	B	61	101	102
実施例 3	C	60	100	102
比較例 1	なし	56	100	92
比較例 2	なし	55	99	91
比較例 3	B	57	100	93
実施例 4	B	60	101	100
実施例 5	B	61	100	102
実施例 6	B	60	100	98
実施例 7	B	62	100	97
実施例 8	B	61	101	99
実施例 9	B	60	100	101

A : N-メチル-2-ピロリドン

B : 4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン

C : N, N'-ジメチルエチレン尿素

特許出願人 日本ゼオン株式会社